

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 58025983 A

(43) Date of publication of application: 16.02.83

(51) Int. Cl

B41M 3/12

B41F 17/00

B41M 1/34

B44C 1/02

B44C 1/16

(21) Application number: 56125060

(71) Applicant: NORITAKE CO LTD

(22) Date of filing: 10.08.81

(72) Inventor: KOJIMA YASUHIRO
TSUZUKI YOSHITADA

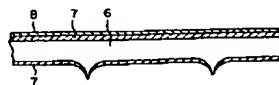
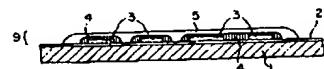
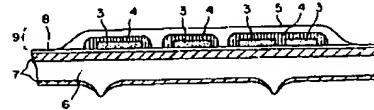
(54) TRANSFER PAPER WITH INGLAZING PAINTING
FOR PORCELAIN PAINTING METHOD

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To enable the painting and baking of a fine pattern simultaneously with the glaze baking by slide transferring and baking the pattern on a glaze layer of a porcelain by means of a transfer paper in which a paste, a pattern layer and a glass flux layer are arranged properly on a mount paper.

CONSTITUTION: A fine pattern 3 is printed on a transfer mount paper 1, coated with a rewettable paste 2, with a paint enough to withstand a high temperature baking of an inglazing paint by an appropriate printing method and a glass flux layer 4 containing 50wt% of a glass flux to be converted into glass or ceramic under a glaze baking temperature is provided thereon to effect a cover coating 5. On the other hand, a work 6 such as unglazed pottery is provided with a glaze layer 7 and covered with a sealer 8 to stop water absorption. After a pattern is transferred onto the sealed work with an aid of the transfer paper and then, the glaze is baked under an appropriate condition. Thus, the painting and the baking are accomplished simultaneously.



⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭58—25983

⑫ Int. Cl. ³	識別記号	府内整理番号	⑬ 公開 昭和58年(1983)2月16日
B 41 M 3/12		7174—2H	
B 41 F 17/00		6951—2C	発明の数 2
B 41 M 1/34		7174—2H	審査請求 未請求
B 44 C 1/02		6420—3B	
1/16		6420—3B	(全 7 頁)

⑤ 陶磁器のイングレーズ絵付用転写紙とその絵付法

稻沢市長野町長出170日陶社宅
C-1-3

⑥ 特願 昭56—125060
⑦ 出願 昭56(1981)8月10日

⑧ 出願人 株式会社ノリタケカンパニーリミテド
名古屋市西区則武新町3丁目1番36号

⑨ 発明者 小嶋靖弘
一宮市大和町戸塚字連田1-17
⑩ 発明者 都築義忠

⑪ 代理人 弁理士 加藤朝道

明細書

1. 発明の名称

陶磁器のイングレーズ絵付用転写紙とその絵付法

紙の糊料面にセラミック絵付用絵具から成る絵柄を印刷し、該絵柄を釉焼成温度においてガラス化しないし磁器化するガラスフラックスを50重量%以上含むガラスフラックス層により被覆し、その表面にカバーコートを施して成ることを特徴とする陶磁器のイングレーズ絵付法。

2. 特許請求の範囲

(1) 再湿潤性糊料を施した転写用台紙の糊料面にセラミック絵付用絵具から成る絵柄を印刷し、該絵柄を釉焼成温度においてガラス化しないし磁器化するガラスフラックスを50重量%以上含むガラスフラックス層により被覆し、その表面にカバーコートを施して成る釉焼成と同時に絵付焼成が可能な陶磁器のイングレーズ絵付用転写紙。

(2) 前記ガラスフラックス層は、印刷法により形成される請求の範囲第1項記載の転写紙。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、釉の焼成(以下釉焼という)と同時に絵付焼成が可能な、陶磁器等の装飾のためのイングレーズ絵付用転写紙とその絵付法に関し、特に、高温釉焼用のイングレーズ絵付用転写紙に関する。

從来一般に慣用される陶磁器の高温釉焼絵付法には下絵付或いはイングレーズ絵付と呼ばれる方法がある。下絵付とは、素焼又は繊焼系地の上に絵付用絵具により絵柄を施し、その上に釉薬により施釉して釉焼を行なう方法である。この方法は、

(1) 再湿潤性糊料を施した転写用台紙の糊料面にセラミック絵付用絵具から成る絵柄を印刷し、該絵柄を釉焼成温度においてガラス化しないし磁器化するガラスフラックスを50重量%以上含むガラスフラックス層により被覆し、その表面にカバーコートを施して成る釉焼成と同時に絵付焼成が可能な陶磁器のイングレーズ絵付用転写紙。

(2) 前記ガラスフラックス層は、印刷法により形成される請求の範囲第1項記載の転写紙。

(3) 施釉された陶磁器系地のガラスフラックス層に自止処理を施す工程と、該自止処理面にイングレーズ絵付用転写紙をスライド転写する工程、転写を施された該施釉陶磁器系地を釉焼成と同時に絵付焼成する工程とから成り、該イングレーズ絵付用転写紙は、再湿潤性糊料を施した転写用台

特開昭58-25983(2)

釉焼と絵付焼成とが同時に出来るという長所はあるが、絵付の方法が直接に素地に対して施す部類に属し、繊細な絵柄を大量生産に適した方法で絵付することがいずれも困難である。即ち、例えば柔描きは繊細な絵柄の絵付はできるが、多大の時間と高度の熟練とを要し、大量生産が難しく、非常にコスト高となる。銅版転写付或いはいわゆるタコ印刷と俗称される絵付法は、大量生産は可能であるが、繊細な絵柄の絵付は不可能で粗雑な絵柄しか絵付が出来ないという欠点がある。

また、いわゆる従来のイングレーズ絵付には、一度釉焼された素地表面に、スクリーン印刷、オフセット印刷、凹版印刷等の公知の印刷手法により絵柄が印刷された転写紙を用いて絵付し、釉薬の軟化する温度で絵付焼成する方法と、さらに生釉（素地に釉薬を施して半乾燥した、未焼成のもの）表面に絵付を施す生釉上絵付法がある。この生釉上絵付法はストーンウェア等の絵付に用いられるが、未釉焼の施釉面上にスタンプ、筆描き等により、絵柄を施し下地を成す釉薬層の釉焼と同時に絵

付焼成する方法である。前者の釉焼面上への絵付によるイングレーズ絵付の場合には繊細な絵柄の絵付が可能であるが、釉焼と絵付焼成という2度の高温焼成のためコスト高となる欠点がある。後者の生釉上絵付の場合には釉焼と絵付焼成とは同時に行いうるが、一般に粗雑なしかも単純な絵柄しか絵付出来ないという欠点を有している。

また、施釉層と絵柄層とを一体化した熱間圧着用転写紙が特開昭54-139616号に開示されているが、この転写紙は下層から順次、アクリル樹脂等から成る熱間圧着性の接着層、絵柄インキ層（必要により保護層）、シート基材から成る絵柄シートと、パルプを含み抄紙法により成形した釉薬シートとから成り、絵柄シートと釉薬シートとを接着剤によつて貼合させて形成される。この転写紙は、熱間圧着のため素地を200℃近くに予熱することが必要なこと、また圧着のため曲面その他複雑形状のものには適用困難であること、釉薬層が釉薬シートの貼合せにより形成されるため、絵柄の表面にのみ釉薬層を形成することが

困難なこと、圧着のために未焼成素地或いは未釉焼面には適用困難であること等の欠点があり、陶磁器類等に一般的に使用し難いという問題がある。タイルのような平面で形状の簡単なものにはよいか、一般陶磁器は湾曲面が多く形状が一様でないから、絵付作業に難渋するこの釉薬シートにはパルプをかなり含有（実施例では約10%）しているからパルプが焼成過程で還元作用を誘発して絵具の発色を妨げる。

本発明は上述の従来法の欠点を解消し、従来の転写技法として最も一般的なスライド転写可能であつてかつ繊細な絵柄の絵付可能なイングレーズ絵付用転写紙及びその絵付法を提供することを目的とする。

本発明者らは、鋭意研究の結果、釉絵と絵付焼成を同時にを行い燃料の節約をはかると共に絵柄に適した最も適当な印刷法で印刷された繊細な絵柄の転写紙を用いて繊細な絵柄を絵付する事が出来、しかも低コストで大量生産を可能にするすぐれた効果をもつ技法を見出した。即ち、本発明は、再

湿潤性糊料を施した転写用台紙の糊料面にセラミック絵付用絵具から成る絵柄を印刷し、該絵柄を釉焼成温度においてガラス化しない磁器化するガラスフランクスを50重量%以上含むガラスフランクス層により被覆し、その表面にカバーコートを施して成る釉焼成と同時に絵付焼成が可能な陶磁器のイングレーズ絵付用転写紙を提供する。

さらにまた、本発明はこの転写紙を用いて、予め目止め処理を施した施釉層上に該転写紙をスライド転写し、釉焼成と同時に絵付焼成を行なうイングレーズ絵付法を提供する。

以下、本発明において、イングレーズ絵付とは、釉焼ないし絵付焼成の後において絵具層が釉薬層中に沈みあたかも絵具表面が、釉薬で覆われたようになる絵付法を称し、従来のいわゆる下絵絵付とは別の概念として用いる。また素地とは、素焼、釉焼、未焼成粘土質成形乾燥品等を称する。

以下、本発明について、詳述する。

本発明の転写紙は再湿潤性糊料を塗布した転写用台紙上にイングレーズ用絵具の高温焼成に耐え

特開昭58-25983(3)

得る絵具を用いて適当な印刷法により繊細な絵柄を印刷し、その上に更にもう一層印刷法にて釉焼温度でガラス化あるいは磁器化する組成を50重量%以上含有したガラスフラツクス層をもうけ、その上から絵付時に組体の役目をはたす密着被覆したカバーコートをもうけた構成を有する。この転写紙は、素地表面に直接施すこともできるが、一般には施釉未焼成釉薬層（施釉層）上にスライド転写法により施される。スライド転写法は、絵柄の位置極めが容易でありかつ圧着を必要としないので絵柄の切断、しわの発生、転写の浮き等の諸欠点を生じることなく、被施工面に正確に施すことができ、曲面にも容易に施すことができる。転写の際に施釉面はそのままでは過度の吸水性によりスライド転写が困難になるので、公知のいわゆる目止剤（水を遮断する性質、即ち一定の耐水性のある有機焼失性の塗剤）を施釉面の絵付部分に予め施して乾燥させ、前述の転写紙を水の中に浸漬し台紙から転写紙をはがしつつ目止剤を被覆した部分にスライド転写する。その後必要に応じ

乾燥の後、釉焼と絵付焼成とを同時に実行するイングレーズ絵付とする。この際焼成は、絵具等の性質に応じ酸化炎、還元炎等の所定雰囲気下において行う。

目止剤としては、ポリビニルアルコール水溶液、酢酸ビニルエマルジョン、メタアクリル酸樹脂或は、ポリスチレン樹脂のエマルジョン等の被膜形成可能な有機質粘結剤が好ましいが、光硬化性樹脂アクリル系樹脂ポリウレタン系樹脂、酢酸ビニール系樹脂その他の公知の施釉層保護剤を適宜用いることもできる。

以下本発明の実施例を添付図面にもとづいて説明する。第1図は転写紙である吸水性のある台紙1の表面にデキストリン等の水性糊料2を塗布した層上にスクリーン印刷、オフセット印刷、石版印刷、グラビア印刷等絵柄を表現するのに最も適した印刷法にて繊細な絵柄3を印刷する。これに用いられる絵具は、通常陶磁器絵付に用いられる下絵用絵具、あるいはいわゆるイングレーズ用絵具の如き釉焼温度にて発色を阻害されない絵具を

用いる。それはおよそ次のような組成を有している。発色体として Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物は、あるいは Co-Al 、 Co-Si 、 Zr-Si-V 、 Sn-V 、 Al-Mn 、 Zn-Al-Fe-Cr 、 $\text{Sn-Ca-Si-Cr-Zn-Fe-Al}$ 等のステインと呼ばれる通常の陶磁器着色剤と、融着剤あるいは希釈剤としてガラスフラツクスあるいは釉薬のような生原料からなっている。このガラスフラツクスは後掲の絵柄層上のガラスフラツクス層4に用いるものと基本的に同じものでよい。

発色体／融着剤あるいは希釈剤の比は100-1/0-99の範囲を有し、色の濃度、所望する絵柄の表現可能な範囲で適当に決定される。

4は絵柄層3と同様の適当な印刷法により絵柄層上にもうけられたガラスフラツクス層で5μ～300μの印刷厚みを有する。この厚みは絵柄表現、色及び濃度により決定される。ここで用いられるガラスフラツクスとは釉焼温度でガラス化あるいは磁器化する成分を無機セラミック成分中

50%以上含有していかなければならない。本発明は、特に約1000℃以上の高温釉焼を行うためのものであるが、例えば、釉焼温度が1100℃の場合高融点ガラスフラツクスとして少くとも900℃以上でガラス化するものを用いる事が出来、釉焼温度が1200℃以上の場合少くとも1000℃以上でガラス化するガラスフラツクスを用いることが出来、施釉に用いられた同一の釉薬粉はこの目的を達成するのに望ましい材料の一つである。

上記の事項を満たす外、陶磁器釉薬として一般に要求される種々の特性を有するガラスフラツクスを、その都度素地及び施釉の釉薬粉との適合性を考慮して定める。このためのガラスフラツクスは例えば実施例に掲載したものの他第3表の組成範囲のものを任意に用いることができる。ガラスフラツクス層は上述のガラスフラツクスの他に残部として顎料、及び無機質増量材、乳濁剤等公知のものを含む。

5はガラスフラツクス層に密着したカバーコー

トで一般陶磁器用転写紙に用いられるアクリル酸エステル、例えばメチルセルローズ、エチルセルローズ、ニトロセルローズ等の線維素等を主成分としたいわゆるラツカーフィルム等の有機或いは合成樹脂フィルムでこの樹脂の選択は結構、あるいはガラスフラツクス層の印刷に用いられる材料と焼成時において悪影響を及ぼさない組合せのものを選ぶ必要がある。このカバーコートとしてはその他ブチラール樹脂、塩化ビニル等のビニル系樹脂等が使用でき、アクリル酸エステル系のものとしてはメタアクリル酸エステル（メチル、エチル、ブチル等）の互いに相溶性のない2種の溶液重合物を組合せたもの、メタアクリル酸エチルアクリル酸エチルコポリマーとブチルラクテートとの混合物に可塑剤を適量配合したもの、等を目的に応じ用いることができる。第2図は施釉された素地に目止め剤を施した図である。素地6は素焼き品あるいは結焼き品いずれでもよく施釉層7を適當な方法で設けた上にスプレー、ハケ塗、浸漬、流し掛け等の方法にて絵付部分に均一に目止め剤を被

~~覆した層8をもうけて釉薬あるいは素地の吸水を止める処置（目止めを称する）を施す。目止め剤にはPVA、CMC、酢酸ビニル、アクリル酸エチル等の単体あるいは二成分以上を含む複合共重合物等を用いる事が出来る。~~

第3図は目止め剤で被覆した施釉素地に転写紙を転写した状態を示す。転写部分8を台紙からはがしつつ均一に被覆された目止め層上に気泡等が入らないよう密着して施される（いわゆるスライド転写を施される）。然る後釉薬のガラス化或いは磁器化に適した釉焼条件にて釉焼を行ない同時に絵付焼成も実現される。

なお、この手法は実施例のみに制限されるものではなく素地の材質も含め、釉焼条件に合わせて転写紙の絵具及び絵柄上のガラスフラツクス層の成分を選択することにより全ての陶磁器において釉焼と絵付焼成とを同時に行うことが可能である。

本発明による転写紙の絵具とガラスフラツクスの組成について青系統絵具については第1表、第2表の通りである。

特開昭58-25983(4)

覆した層8をもうけて釉薬あるいは素地の吸水を止める処置（目止めと称する）を施す。目止め剤にはPVA、CMC、酢酸ビニル、アクリル酸エチル等の単体あるいは二成分以上を含む溶液又は懸濁液を用いる事が出来る。

この目止め剤は、スライド転写の際に素地及び又は施釉層への吸水を防止することを目的とし、一定の耐水性被膜を形成しうる粘結性溶液であって、釉焼時に有害な作用を及ぼさないものを用いる。上述の他変性ポリスチレンエマルション、ビニルニトリル共重合体のゴム、ラテックス、ポリアミドエマルション、酢酸ビニルエマルション、アクリル酸エステルエマルション、メタアクリル酸エステルエマルション等を用いることができる。但し完全な非透水性フィルムとすることは水性糊料によるスライド転写を行う場合には好ましくないが、再湿潤性糊料の溶剤（媒）に応じて用いることは可能である。

なお、釉焼された素地面に直接本発明の転写を施す場合には、この目止め剤の塗布形成は不要である。

第1表

記号	色調	絵具組成 重量%
A	濃い青	CoO 6.0
		SiO ₂ 3.0
		Al ₂ O ₃ 5
		KNaO 5
B	濃い青	CoO 2.0
		SiO ₂ 4.0
		Al ₂ O ₃ 5
		CaO 5
		KNaO 5
		PbO 2.0
		B ₂ O ₃ 5

第2表

記号	ガラスフラツクス組成 重量%
X	SiO ₂ 7.0
	Al ₂ O ₃ 1.5
	KNaO 1.0
	CaO 5
	KNaOをPbO、B ₂ O ₃ に置換可
Y	SiO ₂ 6.0
	Al ₂ O ₃ 1.0
	KNaO 2.0
	CaO 1.0

(注) ガラスフラツクスXのP点 1000°C F点 1150°C

ガラスフラツクスYのP点 760°C F点 1050°C

P点 玻化開始温度

F点 流動点

絵具に組成A、およびBを用いガラスフラツクスに組成Xを用いた場合は焼成温度は1300°Cが

適し、ガラスフラックスに組成Yを用いた場合は焼成温度1200°Cが良好である。

また、本発明に用いる高融点ガラスフリットの組成は、例えば第3表の通りのものを用いることができ、これを用いた場合釉焼温度は凡そ1000~1450°Cで可能であり1020°C(軟釉)から1450°C(硬釉)までに対応できる。

第3表

高融点ガラス調合

SiO ₂	40~75
Al ₂ O ₃	5~25
CaO	0~25
K ₂ O	
Na ₂ O	1種又は2種以上
PbO	を含む混合物
B ₂ O ₃	1~40

備考

釉焼温度が高い場合はK₂O, Na₂O, PbO, B₂O₃分はすくない。

実施例 1.

デキストリンから成る糊料膜をその一面に予形成した市販の单紙転写用台紙の糊料面に第1表に示す絵具組成AとBの調合物に夫々陶磁器転写印刷用ビヒクルでねり合わせた絵具ペーストを用いて、スクリーン法により最初B絵具ペーストで厚さ約20μにて円形の絵柄を印刷し乾燥後A調合物をBペーストと同質のビヒクルにてねり合わせたAペーストをスクリーン法により厚さ約20μにてB絵具上に重なるように十字形及びB絵具ペーストによる該円形絵柄の繊細な線から成る輪郭から成る絵柄を印刷した。絵具層の乾燥後第1表のガラスフラックス組成Xを有するガラスフラックスをB及びAペーストに用いた同一のビヒクルを用いてガラスペーストとしてスクリーン印刷法により厚さ50μで絵柄を被覆するように形成した。その上に、陶磁器転写用カバーコートを形成し、風乾により転写紙を得た。

これとは別に、(磁器質)素地に、釉薬として
0.7 CaO + 0.3 KNaO + 0.8 Al₂O₃ + 7.0 SiO₂ (ゼーゲル式)

特開昭58-25983(5)

本発明に用いる絵具は前述の通り、顔料としての金属酸化物若しくはいわゆるステインを用いるが、例えば第4表に示す通りの絵具を用いるとことができる。

第4表

絵具調合	(重量%)
金属酸化物又はステイン	100~1
SiO ₂	0~65
Al ₂ O ₃	0~20
CaO	0~15
Na ₂ O	
K ₂ O	
PbO	1種又は2種以上
B ₂ O ₃	0~50 を含む混合物

備考

- (1) ガラスフラックス層を設ける為特に濃い色を望む場合金属酸化物又はステインは100%でもよい。
- (2) 金属酸化物が多ければ濃い色となり少くなければ淡い色となる。
- (3) Na₂O, K₂O, PbO, B₂O₃は一種又は2種以上の混合物で多くなれば釉焼温度は低い絵具となり釉焼温度が高くなれば含んでいなくてもよい。

を用いた分散スリップ長滑法により乾燥時約0.3mmの厚さになるように釉薬層を被覆形成した。皿の表面の絵柄を施す対象範囲に、ハケ塗りにより目止処理を施した。風乾後、前記の転写紙を水に浸し、スライド転写法にて、転写絵柄部分に転写し風乾した。このものをSK-11(溶倒温度1320°C)で24時間還元炎窯気下にて保持焼成し、炉冷後取出してイングレーズされた磁器製品を得た。

絵柄の繊細な線部分も良好に着色し輪郭等申し分のない製品であった。

実施例 2.

転写用台紙上にB調合及びA調合を実施例1の如く印刷し、ガラスフラックス

SiO ₂	50 w%
Al ₂ O ₃	5
CaO	5
KNaO	1.5
PbO	2.0
B ₂ O ₃	5
	100 w%

組成物を実施例1の如く印刷し、カバーコートを形成し転写紙とした。吸収率0~7%を有する焼成素地上に

0.35 PbO	0.25 Al ₂ O ₃ , 1.75 SiO ₂ (ゼーゲル式)
0.30 CaO	
0.15 KNaO	
0.20 ZnO	

の組成を有する釉薬スリップをスプレー法により0.3mmの厚さに形成した一皿の表面の絵柄を施す対象範囲にスプレー法により、目止め処理を施した。風乾後、前記転写紙を転写し充分風乾したものSK-1(溶倒温度1100°C)×24時間酸化焰空気(空气中)にて焼成し、所望するイングレーズ製品を得た。

実施例 3.

転写用台紙上に絵具組成Aをオフセット印刷した上にB組成をオフセット印刷した。更にその上にガラスフランクス組成Mをオフセット印刷にて印刷した。充分乾燥後カバーコートを印刷し、風乾したもの転写紙とした。

特開昭58-25983(6)

素焼皿、及び素焼カップ素地に

0.30 KNaO	0.35 Al ₂ O ₃ , 3.20 SiO ₂ (ゼーゲル式)
0.60 CaO	
0.10 ZnO	

の組成を有する釉薬スリップを浸漬法にて0.3mmの厚みに形成した。

施釉した平皿の表面に、流し掛け法にて目止め処理をほどこした。施釉したカップの場合は浸漬法にて目止め処理を施した。風乾後、各々目止めされた表面に前記転写紙を転写し、充分風乾したものを酸化焰空気SK-6(溶倒温度1200°C)にて焼成し、緻細、且つ発色良好なイングレーズ製品を得た。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の転写紙の一実施例、

第2図は、転写を施すために目止め処理した施釉素地、

第3図は、転写絵付を施した状態の夫々断面構成図を示す。

1…台紙 2…糊料

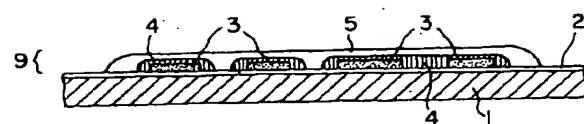
- | | |
|----------|-------------|
| 3…絵具層 | 4…ガラスフランクス層 |
| 5…カバーコート | 6…素地 |
| 7…釉薬層 | 8…目止め層 |

特許出願人 株式会社ノリタケカンパニー
リミテド

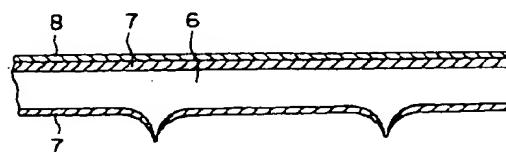
代理人弁理士 加藤朝道

特開昭58-25983(7)

第1図



第2図



第3図

